

PHENOL COMPOUNDS, RESIN COMPOSITIONS AND PRODUCTS OF CURING THEREOF

Publication number: WO0214334 (A1)

Publication date: 2002-02-21

Inventor(s): KUBOKI KENICHI [JP]

Applicant(s): NIPPON KAYAKU KK [JP]; KUBOKI KENICHI [JP]

Classification:

- international: C07F9/6571; C08G8/28; C08G59/40; C08G59/62; C08K5/527; C08L61/14; C07F9/00; C08G8/00; C08G59/00; C08K5/00; C08L61/00; (IPC1-7): C07F9/6574; C08G8/28; C08G59/62; C08L61/14; C08L101/00

- European: C07F9/6571L2; C08G8/28; C08G59/40B4; C08G59/62B; C08K5/527; C08L61/14

Application number: WO2001JP06847 20010809

Priority number(s): JP20000241973 20000810; JP20000293589 20000927

Cited documents:

JP2000154234 (A)

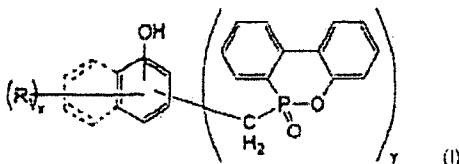
JP61162541 (A)

JP4370134 (A)

JP5025341 (A)

Abstract of WO 0214334 (A1)

Phenol compounds including those of the general formula (I), which are prepared by polycondensation of 9,10-dihydro -9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide with formaldehyde and mono- or poly-hydric phenols; resin compositions prepared by using the phenol compounds, which are reduced in water absorbance and exhibit flame retardance; and products of curing and plastics, made from the resin compositions. (I); Phenol compounds including those of the general formula (I), which are prepared by polycondensation of 9,10-dihydro -9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide with formaldehyde and mono- or poly-hydric phenols; resin compositions prepared by using the phenol compounds, which are reduced in water absorbance and exhibit flame retardance; and products of curing and plastics, made from the resin compositions. (I)



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 21 日 (21.02.2002)

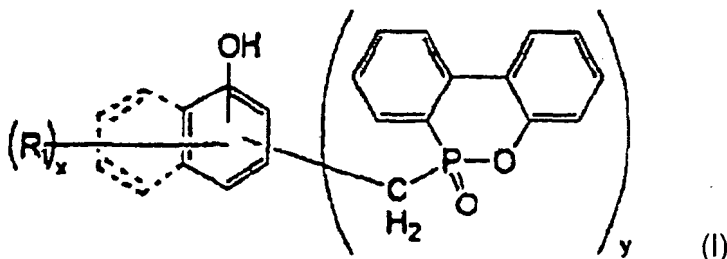
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/14334 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07F 9/6574, C08G 8/28, C08L 61/14, 101/00, C08G 59/62
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 窪木 健一 (KUBOKI, Kenichi) [JP/JP]; 〒271-0062 千葉県松戸市栄町 6-436 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06847
- (22) 国際出願日: 2001 年 8 月 9 日 (09.08.2001)
- (74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目 15 番 2 号 高愛ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, SG, US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) 優先権データ:
特願 2000-241973 2000 年 8 月 10 日 (10.08.2000) JP
特願 2000-293589 2000 年 9 月 27 日 (27.09.2000) JP
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目 11 番 2 号 Tokyo (JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHENOL COMPOUNDS, RESIN COMPOSITIONS AND PRODUCTS OF CURING THEREOF

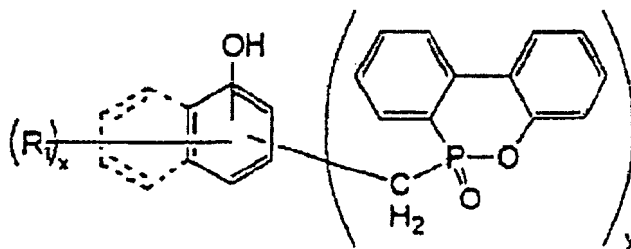
(54) 発明の名称: フェノール化合物、樹脂組成物及びその硬化物



(57) Abstract: Phenol compounds including those of the general formula [I], which are prepared by polycondensation of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide with formaldehyde and mono- or poly-hydric phenols; resin compositions prepared by using the phenol compounds, which are reduced in water absorbance and exhibit flame retardance; and products of curing and plastics, made from the resin compositions. [I]



(57) 要約:



本発明は、上記一般式で表される化合物を始めとする、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドと、ホルムアルデヒド及び1価又は多価のフェノール類を重縮合して生成されるフェノール化合物、及び該フェノール化合物を使用して低吸水性や難燃性を発現する樹脂組成物、その硬化物及びプラスチックを提供する。

明 細 書

フェノール化合物、樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

本発明は各種プラスチック（ポリカーボネート、PEEK、PPO、ポリスルホン等）原料または添加剤、熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂、シアネート樹脂、アクリレート樹脂等）原料、または高信頼性半導体封止用を始めとする電気・電子部品絶縁材料、及び積層板（プリント配線板）やCFRP（炭素繊維強化プラスチック）を始めとする各種複合材料、接着剤、塗料、成型材料等の成分、各種工業用中間体として有用なフェノール化合物及びこれを含んでなる高信頼性半導体封止用を始めとする電気・電子部品絶縁材料用、及び積層板（プリント配線板、ビルドアップ基板）やCFRP（炭素繊維強化プラスチック）、光学材料を始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等に有用な樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

技術背景

フェノール化合物は、熱可塑性プラスチック原料や添加剤（酸化防止剤など）、熱硬化性樹脂原料、または電気・電子部品用絶縁材、構造用材料、接着剤、塗料等の構成成分等の分野で幅広く用いられている。

また、有機高分子材料の難燃化においては、主にリン系やハロゲン系の有機系難燃剤や水酸化アルミニウムや三酸化アンチモン等が必要により組み合わされて使用されている。特に半導体を初めとする高信頼性を要求される電気・電子部品においては、臭素系難燃剤や三酸化アンチモンを使用することが多い。

しかし、近年ハロゲン系難燃剤は廃棄後の不適切な処理により、ダイオキシン等の有毒物質の発生に寄与することが指摘されており、三酸化アンチモンも毒性を有するとされている。また、一般的に使用されているリン系の難燃剤は、その多くがリン酸エステル類であり高信頼性電気電子部品にしようとした場合、耐水性や加水分解により生じたリン酸による電子回路の腐食などが懸念されている。従って、ハロゲンやアンチモンを含まず、またリン系においては加水分解等を起こしにくい構造のものを使用した難燃性の高分子材料が求められているが、未だ

十分とはいえない。

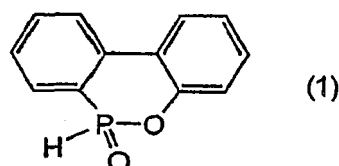
本発明は、新規な各種プラスチック（ポリカーボネート、PEEK、PPO、ポリスルホン等）原料または添加剤、熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂、シアネート樹脂、アクリレート樹脂等）の原料であるフェノール化合物を合成し、これらを樹脂組成物に使用することにより、その硬化物において優れた低吸水性や難燃性を発現させることにより、電気電子部品用絶縁材料（高信頼性半導体封止材料など）及び積層板（プリント配線板、ビルドアップ基板など）やCFRPを始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等に有用な材料を提供する。

発明の開示

本発明者らは前記課題を解決するため鋭意研究の結果、本発明を完成した。

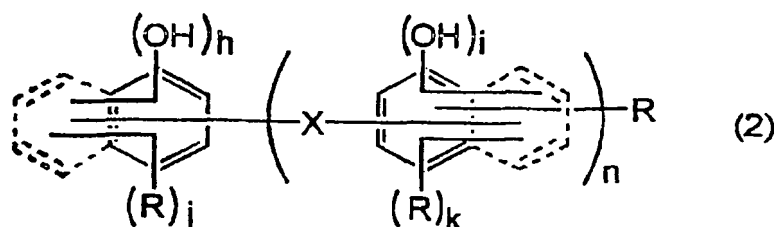
即ち、本発明は、

(1) 式(1)



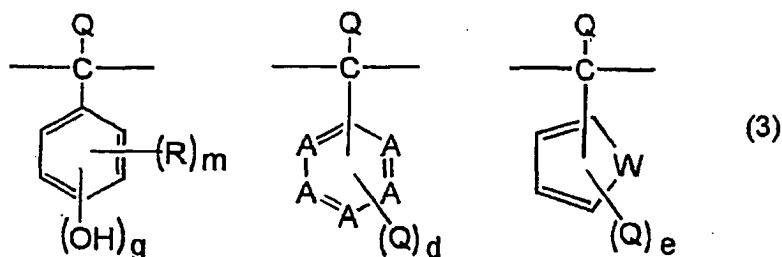
で表されるリン含有化合物とホルムアルデヒド及び1価または多価のフェノール類を重縮合成成分とし、それらを重縮合して得られるフェノール化合物、

(2) 前記式(1)のリン含有化合物と下記式(2)



(式(2)中、Xは単結合、置換基を有してもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基、酸素原子、硫黄原子、スルホン基、スルホオキシド基または下記式(3)

に記載の 3 つの基のいずれか 1 つの基を示す。

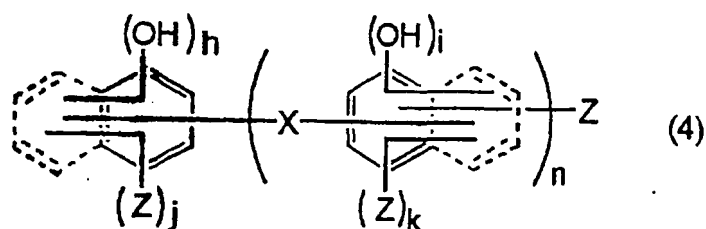


(式 (3) 中、 g は 1 ～ 3 の整数を示す。 m 、 d 及び e は 0 ～ 6 の整数を示す。 R は水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、アルコキシ基またはメチロール基のいずれか 1 つの基を示すが、 R が 1 つの時はメチロール基であり、複数個存在する場合は独立にお互いに同一であってもまた異なってもよく、かつ少なくとも 1 個はメチロール基である。 Q は水素原子または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示す。複数存在する A は独立して炭素原子または窒素原子を示す。 W は酸素原子又は硫黄原子を示す。なお、 X 、 Q 及び W が式 (2) で表される構造中に複数存在する場合、それぞれの X 、それぞれの Q 及びそれぞれの W は独立にお互いに同一であってもまた異なってもよい。また、 g 、 m 、 d 及び e が式 (2) で表される構造中に複数存在する場合、それぞれの g 、それぞれの m 、それぞれの d 及びそれぞれの e は独立に同一であっても異なってもよい。)

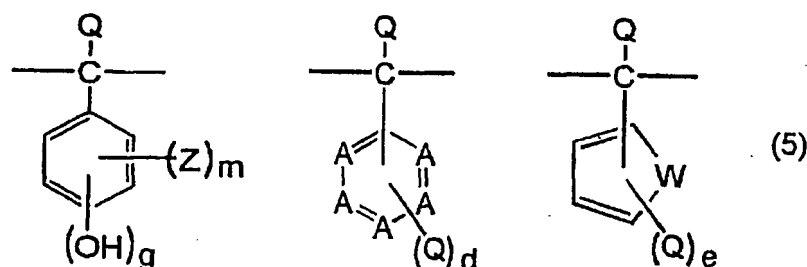
また、式 (2) 中に複数存在する R は独立して水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、アルコキシ基またはメチロール基のいずれか 1 つの基を示すが、少なくとも 1 個はメチロール基である。 h 及び i それぞれ独立して 1 ～ 3 の整数を示す。 j 及び k は独立して 0 ～ 6 の整数を示す。また、 i 及び k が式 (2) で表される構造中に複数存在するときはそれぞれの i 及びそれぞれの k は独立にお互いに同一であってもまた異なってもよい。 n は平均値を示し、0 ～ 20 の実数を示す。)

で表されるメチロール体並びに必要により式 (2) のメチロール体以外のフェノール類を重縮合成分とし、それらを重縮合して得られるフェノール化合物、

(3) 式 (4)

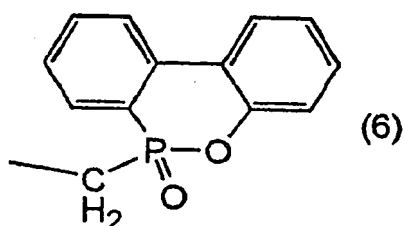


(式(4)中、Xは単結合、置換基を有してもよい炭素数1～20の2価の炭化水素残基、酸素原子、硫黄原子、スルホン基、スルホオキシド基または下記式(5)に記載の3つの基のいずれか1つの基を示す。



(式(5)中、gは1～3の整数を示す。m、d及びeは0～6の整数を示す。複数存在するZは独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、アルコキシ基または下記式(6)のいずれか1つの基を示すが、少なくとも1個は下記式(6)の基である。Qは水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示す。複数存在するAは独立して炭素原子または窒素原子を示す。Wは酸素原子、硫黄原子を示す。なお、X、Q及びWが式(4)で表される構造中に複数存在する場合、それぞれのX、それぞれのQ及びそれぞれのWは独立にお互いに同一であってもまた異なってもよい。また、g、m、d及びeが式(4)で表される構造中に複数存在する場合、それぞれのg、それぞれのm、それぞれのd及びそれぞれのeは独立に同一であっても異なってもよい。)

また、式(4)中に複数存在するZは独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、アルコキシ基または下記式(6)

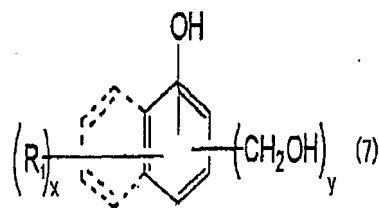


で表される基を示し、少なくとも1個は式(6)の基である。h及びiはそれぞれ独立して1～3の整数を示す。j及びkはそれぞれ独立して0～6の整数を示す。また、i及びkが式(4)で表される構造中に複数存在する場合、それぞれのi及びそれぞれのkは独立にお互いに同一であってもまた異なってもよい。nは平均値を示し、0～20の実数を示す。)

で表されるフェノール化合物、

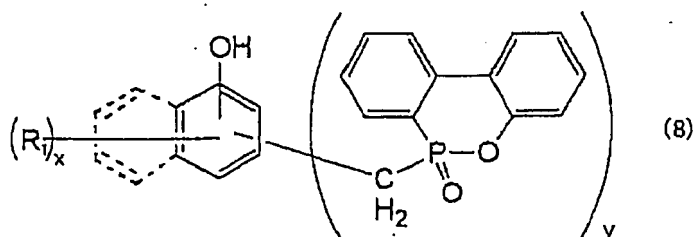
(4) 式(4)においてh及びiが1である上記(3)項に記載のフェノール化合物。

(5) 前記式(1)で表されるリン含有化合物と式(7)



(式(7)中、R₁は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基またはアルコキシ基を示し、複数存在する場合はそれぞれ独立に同じであっても、また異なってもよい。yは2～3の整数を示し、xは1～5の整数を示す。)で表されるメチロール化合物を重縮合成分とし、それらを縮合することにより得られるフェノール化合物、

(6) 式(8)



(式(8)中、 R_1 は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基またはアルコキシ基を示し、複数存在する場合はそれぞれ独立に同じであっても、また異なってもよい。 y は2～3の整数を示し、 x は1～5の整数を示す。)で表されるフェノール化合物、

(7) 上記(1)～(6)項のいずれか1項に記載の多価フェノール化合物を含有する樹脂組成物、

(8) ハロゲンを含まない上記(7)項に記載の樹脂組成物、

(9) 樹脂組成物が硬化性樹脂組成物である上記(8)項に記載の樹脂組成物、

(10) 樹脂組成物がエポキシ樹脂組成物である上記(9)項に記載の樹脂組成物、

(11) 上記(8)～(10)項に記載の樹脂組成物の硬化物、

(12) 難燃性を有する上記(11)項に記載の硬化物、

(13) 上記(1)～(6)項のいずれか1項に記載のフェノール化合物を含有した難燃性熱可塑性プラスチックに関する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明につき詳細に説明する。尚、以下において「部」は全て「質量部」を意味する。

本発明のフェノール化合物は、例えば式(1)のリン含有化合物とホルムアルデヒドと1価のフェノール類や多価フェノール類(以下単にフェノール類と言った場合は1価及び多価の両者を含む意味で使用する)をワンバッチで(重)縮合させるか、最初にホルムアルデヒドとフェノール類を反応させ、次いで式(1)のリン含有化合物を反応させ、必要に応じて更に、フェノール類との脱水縮合又

はフェノール類の存在下に各種アルデヒド類等を反応させることにより得られる。

本発明のフェノール化合物をより具体的に挙げれば、式（４）で示されるフェノール化合物が挙げられる。式（４）で示される本発明のフェノール化合物は何れの方法により合成してもよいが、より好ましくは、上記後者の方法等で式（２）で表されるメチロール体を合成し、そのメチロール基と式（１）のリン含有化合物との脱水縮合、必要に応じて、更にフェノール類との脱水縮合又はフェノール類の存在下に各種アルデヒド類等を反応させることにより得られる。

式（４）におけるフェノール化合物において、 n が $0 \sim 10$ 、より好ましくは $0 \sim 5$ 、更に好ましくは $0 \sim 3$ の化合物は好ましい化合物の１つである。また式（４）において h 及び i が１である化合物も好ましい。従って n が好ましい範囲であり、 h 及び i が１である化合物はより好ましい化合物の１つである。また、式（４）の化合物は式（６）で示されるリン含有基を２以上有するものが好ましい。これを上記の好ましい範囲と組み合わせた時より好ましい。本発明のフェノール化合物において、好ましい範囲を組み合わせた化合物の１例を挙げれば式（８）で示される化合物が挙げられる。式（８）で示される化合物は更に上記の好ましい範囲と組み合わせることができる。

本発明において、単に炭化水素基又は１価の炭化水素といった場合、炭化水素から１つの水素原子を除いた基を意味し、２価の炭化水素基といった場合は炭化水素から２個の水素原子を除いた２価の基を意味する。

本発明において式（２）における置換基を有してもよい炭素数 $1 \sim 20$ の２価の炭化水素基としては２価の炭化水素基であれば直鎖のもの、分岐したもの、環状のもの、直鎖と環の両者を含むもの何れでもよく、好ましいものとしては、炭素数 $1 \sim 10$ 、より好ましくは $1 \sim 6$ の２価の炭化水素基が挙げられる。

２価の炭化水素基が置換基を有する場合の、置換基としてはハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピル基等の炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基等）等を挙げることができる。また２価の炭化水素基が環状の基であるか、環状の基を含むものであるとき、その環は、置換基としてアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル

基、ブチル基等の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基) を有していてもよい。

式 (2) 等において、破線で記載されてた縮合環部分は、存在してもまた存在しなくてもよいことを示し、存在するときは実線のベンゼン環と一緒にナフトレン環を示し、存在しないときは実線部分のベンゼン環を示す。

式 (2) で表されるメチロール体は従来公知の方法により得ることができ、例えば 1 価のフェノール類や多価フェノール類を通常アルカリ触媒の存在下においてホルムアルデヒドと反応させる方法や、1 価の芳香族アルデヒド化合物や多価芳香族アルデヒド化合物のアルデヒド基を還元する方法等が採用され得る。

前者の方法で使用するアルカリ触媒としては水酸化アルカリ金属、水酸化アルカリ土類金属、炭酸アルカリ金属、炭酸アルカリ土類金属、アルカリ金属アルコシド、ジ又はトリ (ヒドロキシ置換基を有してもよい C 1 ～ C 4 アルキル) アミン等を挙げることができ、その具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、トリエチルアミン、トリオクチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルメタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミンなどがあげられるがこれらに限定されることはない。

このフェノール類とホルムアルデヒドとの反応は通常両者を等モルもしくはホルムアルデヒドをやや過剰に使用して、水溶媒中で、室温～100℃程度の反応温度で1～10時間程度行えばよい。

式 (2) のメチロール体を合成する際に用いる 1 価のフェノール類の具体例としては、フェノール、クレゾールやエチルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール等のアルキル置換フェノール、フェニルフェノールやクミルフェノール等の芳香族置換フェノール、メトキシフェノールやエトキシフェノールなどのアルコキシ基置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール等が挙げられる。

式 (2) のメチロール体を合成する際に用いる多価フェノール類の具体例としては、レゾルシン、ハイドロキノン、カテコール、フロログリシノール、ジヒ

ドロキシナフタレン、ジヒドロキシフェニルエーテル、チオジフェノール、ジヒドロキシフェニルスルホン、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD等）、フェノール類と各種アルデヒド（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、ピリジンカルボキシアリド、チオフェンカルボキシアリド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等）との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物（ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソプレン等）との重合物、フェノール類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等）との重縮合物、フェノール類と芳香族ジメタノール類（ベンゼンジメタノール、 α , α , α' , α' -ベンゼンジメタノール、ビフェニルジメタノール、 α , α , α' , α' -ビフェニルジメタノール等）との重縮合物、フェノール類と芳香族ジクロロメチル類（ α , α' -ジクロロキシレン、ビスクロロメチルビフェニル等）との重縮合物、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物等が挙げられる。

上記の1価及び2価のフェノール類は、それぞれ2種以上を混合して使用したり、1価及び2価のフェノール類を併用することも可能である。また式(1)のリン含有化合物とホルムアルデヒドと1価又は2価のフェノール類とをワンバッチで(重)縮合させる際に使用することもできる。

式(2)のメチロール体において、好ましい化合物の1つは $n=0$ の化合物である。この $n=0$ の化合物は上記の製法において、フェノール類として1価のフェノール類のみを使用して、ホルムアルデヒドと反応させることにより得ることができる。 $n=0$ の化合物の代表的化合物としては、後記式(7)で表されるメチロール化合物が挙げられる。

また、式(2)のメチロール体において、 n が0~20、好ましくは0~10、より好ましくは0~5、更に好ましくは0~3で、Xが単結合又はハロゲン原子

で置換されていてもよい炭素数1～10の2価の炭化水素基、より好ましくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～5のアルキレン基、式(2)中にRが1つの場合はメチロール基であり、複数存在するときはそれぞれのRは独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はメチロール基を示し、かつ少なくとも1つはメチロール基であり、h及びiは1又は2、より好ましくは1であり、j及びkはそれぞれ独立に1～5である化合物も好ましい。

以下に本発明の好ましい実施態様である式(2)のメチロール体を使用する本発明のフェノール化合物の製法につき説明する。

式(1)のリン含有化合物と式(2)のメチロール体との脱水縮合反応は、通常無触媒で必要により溶剤溶液中で加熱することにより進行する。

用いる溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エーテル類、フェノール類等が挙げられる。アセトンやメチルエチルケトンなどのケトン系の溶媒は、通常それ自身を原料として使用する場合以外は、それ自身が式(1)のリン含有化合物と反応してしまうので使用に適さない。

式(1)のリン含有化合物と式(2)のメチロール体の反応は無触媒で進行するが、下記するように過剰のメチロール基と1価のフェノール類や多価フェノール類とを反応させる必要がある場合は、酸性あるいは塩基性の触媒が存在していても構わない。ただし、塩基性触媒についてはアルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物などは式(1)のリン含有化合物を加水分解してしまいリン酸が生成するので好ましくない。用いる酸性触媒の具体例としては、p-トルエンスルホン酸、酢酸、蟻酸、シュウ酸などが挙げられるがこれらに限定されることはない。用いる塩基性触媒の具体例としては、トリエチルアミン、トリオクチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N-メチル-N, N-ジエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン等の3級アミン類、好ましくはN原子上のアルキル又はアルキレン基の炭素数は1ないし10程度でもの(ヒドロキシ基等により置換されていてもよい)が挙げられるがこれらに限

定されることはない。

触媒の使用量は式(2)のメチロール体100部に対し通常0.01~500部、好ましくは0.02~300部である。

式(1)と式(2)のメチロール体の反応は脱水反応であり、式(1)のリン含有化合物は水と反応するとリン酸を生成し易いため、反応時には生成水を随時反応系外へ排出することが好ましい。

反応温度や時間は、使用する溶媒や式(2)のメチロール体のメチロール基の反応性によって異なるが、通常50~200℃、好ましくは70~180℃の範囲で、通常5~100時間、好ましくは6~30時間の範囲である。

式(1)のリン含有化合物と式(2)のメチロール体が有するメチロール基との反応は1モル:1モルの比の反応であるので、通常は両者が等モルもしくは式(1)のリン含有化合物をやや過剰に使用すればよい。しかし、場合により、メチロール基の比率を多くして(メチロール体中のメチロール基のモル数が式(1)のリン含有化合物のモル数を上回るように、メチロール体を過剰に使用して)、式(1)のリン含有化合物が式(2)のメチロール体中のメチロール基と総て反応した後に、残余のメチロール基と1価のフェノール類や多価フェノール類とを脱水縮合させることもできる。

また、式(1)のリン含有化合物とメチロール基とを1モル:1モルの比で反応させて得られた多価フェノール化合物を単独または前記1価のフェノール類や多価フェノール類の存在下において更に各種アルデヒド、各種ジエン化合物、ケトン類、芳香族ジメタノール類、芳香族ジクロロメチル類等と重(縮)合させても良い。

また、1価のフェノール類のメチロール化合物に、式(1)のリン含有化合物を反応させた後、必要により前記1価のフェノール類や多価フェノール類の存在下において更に各種アルデヒド、各種ジエン化合物、ケトン類、芳香族ジメタノール類、芳香族ジクロロメチル類等と重(縮)合させても良い。こうして得られた本発明のフェノール化合物は上記式(4)で表されるが、式(7)の化合物を使用した場合、式(8)で表される化合物が得られ、1分子中にリン原子を2個以上有する化合物が好ましい。

以下、本発明の樹脂組成物について説明する。

本発明の樹脂組成物は、本発明のフェノール化合物を含有する限り、硬化性樹脂組成物（例えば熱硬化性樹脂組成物、ラジカル硬化性樹脂組成物、カチオン硬化性樹脂組成物）又は熱可塑性樹脂組成物等何れでも構わない。

本発明の樹脂組成物において、本発明のフェノール化合物以外の他の成分としては、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、マレイミド化合物及びレゾール樹脂からなる群より選ばれる１種以上の樹脂及び／またはこれらの硬化剤を含有する。本発明のフェノール化合物の全樹脂組成物中に占める割合は目的とされる効果が発揮される限り特に制限はないが３質量％以上であり、５質量％以上が好ましく、より好ましくは１０質量％以上であり、かつ通常８０質量％以下、好ましくは６０質量％以下、更に好ましくは４０質量％以下である。

フェノール性水酸基を１つしか有しない本発明のフェノール化合物は樹脂組成物に配合された場合、主として難燃剤として機能し、該樹脂組成物の硬化物に優れた難燃性を付与する。また、該硬化物は吸湿性も少なく、耐水性にも優れる。

また、フェノール性水酸基を２個以上有する本発明のフェノール化合物は樹脂組成物に配合された場合、難燃剤としての機能とともにエポキシ樹脂等の硬化剤としての機能もあり、本発明のフェノール化合物を含有する樹脂組成物の硬化物は上記と同様に優れた難燃性とともに、吸湿性も少なく、耐水性にも優れる。

フェノール性水酸基を２個以上有する本発明のフェノール化合物の場合、単独で硬化剤として使用することも可能である。また、通常樹脂に応じて使用される他の硬化剤と併用してもよい。他の硬化剤を併用する場合、本発明のフェノール化合物の割合は、樹脂組成物に添加された時に、本発明のフェノール化合物の樹脂組成物全体に対する割合が上記の範囲に入れば、特に限定されない。通常は硬化剤全体にに対して２０質量％以上であればよく、好ましくは３０～７０質量％程度である。

本発明のフェノール化合物と併用されうる他の樹脂類の硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などが挙げられる。用いる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、

イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノール、ビスフェノールAD等）、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）と各種アルデヒド（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等）との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物（ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソプレン等）との重合物、フェノール類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等）との重縮合物、フェノール類と芳香族ジメタノール類（ベンゼンジメタノール、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -ベンゼンジメタノール、ビフェニルジメタノール、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -ビフェニルジメタノール等）との重縮合物、フェノール類と芳香族ジクロロメチル類（ α, α' -ジクロロキシレン、ビスクロロメチルビフェニル等）との重縮合物、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物、及びこれらの変性物、イミダゾール、 BF_3 -アミン錯体、グアニジン誘導体、ジシアンジアミドなどが挙げられるがこれらに限定されることはない。

硬化剤は、樹脂組成物がエポキシ樹脂を含有する場合、硬化剤1当量に対しエポキシ樹脂が0.5～1.5当量となる割合で、又シアネートエステル樹脂を含有する場合、硬化剤：シアネートエステル樹脂（質量比）＝20：80～80：20となる割合で、又マレイミド化合物を含有する場合、硬化剤：マレイミド化合物（質量比）＝20：80～80：20となる割合でそれぞれ使用するのが好

ましい。

本発明の樹脂組成物において使用しうるエポキシ樹脂の具体例としてはビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノール、ビスフェノールAD等）、フェノール類と各種アルデヒド（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等）との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物（ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソプレン等）との重合物、フェノール類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等）との重縮合物、フェノール類と芳香族ジメタノール類（ベンゼンジメタノール、 α , α , α' , α' -ベンゼンジメタノール、ビフェニルジメタノール、 α , α , α' , α' -ビフェニルジメタノール等）との重縮合物、フェノール類と芳香族ジクロロメチル類（ α , α' -ジクロロキシレン、ビスクロロメチルビフェニル等）との重縮合物、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物、アルコール類等をグリシジルエーテル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられるが、通常用いられるエポキシ樹脂であればこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

本発明の樹脂組成物がエポキシ樹脂を含む場合、必要に応じて、エポキシ樹脂の硬化促進剤として一般的に用いられるものを含有させても良い。用いうる硬化促進剤の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、三フッ化ホウ素錯体、トリフェニルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボラン、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等のリン系化合物、三級アミン化合物などが挙げられ、その使用量はエポキシ樹

脂100部に対して通常0.01～15部、好ましくは0.1～10部である。

本発明の樹脂組成物において使用しうるシアネートエステル樹脂の具体例としては、ジシアナートベンゼン、トリシアナートベンゼン、ジシアナートナフタレン、ジシアナートビフェニル、2,2'-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン、ビス(4-シアナートフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-シアナートフェニル)メタン、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-シアナートフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-シアナートフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-シアナートフェニル)ヘキサフロロプロパン、ビス(4-シアナートフェニル)スルホン、ビス(4-シアナートフェニル)チオエーテル、フェノールノボラックシアナート、フェノール・ジシクロペンタジエン共縮合物の水酸基をシアネート基に変換したもの等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

本発明の熱硬化樹脂組成物には、シアネートエステル樹脂を含む場合、必要に応じてシアネート基を三量化させてsym-トリアジン環を形成するために、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、鉛アセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート等の触媒を含有させることもできる。触媒は、樹脂組成物中の樹脂分100部に対して通常0.0001～0.10部、好ましくは0.00015～0.0015部となる割合で使用する。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

本発明の樹脂組成物において使用されうるマレイミド化合物としては、マレイミド基を有するものであれば良く、2級アミンを有する化合物と無水マレイン酸を縮合・脱水反応させることにより得られる化合物であり、用いる具体例としてはフェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-フェニレンビスマレイミド、4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン、4,4'-ビスマレイミドジフェニルプロパン、4,4'-ビスマレイミドジフェニルスルホン、アニリン類・アルデヒド類重縮合物のアミノ基と無水マレイン酸を縮合脱水したマレイミド樹脂、アニリン類・芳香族ジメタノール類重縮合物のアミノ基と無水マレイン酸を縮合脱水したマレイミド樹脂等が挙げられるがこれらに限定

されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

本発明の樹脂組成物にマレイミド化合物を含有させる場合、硬化促進剤としてはエポキシ樹脂やシアネートエステル樹脂の硬化促進剤や、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用しても良い。この場合の硬化促進剤または重合開始剤は樹脂組成物中の樹脂分100部に対して通常0.01～10部となる割合で使用する。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

又、本発明の樹脂組成物にエポキシ樹脂やマレイミド化合物を含有させる場合、光ラジカル開始剤や光カチオン開始剤等を用いることにより、光によって硬化させることも可能となる。

更に本発明の樹脂組成物には、必要に応じて種々の添加剤を配合することが出来る。用いる添加剤の具体例としては、ポリブタジエン及びこの変性物、アクリロニトリル共重合体の変性物、インデン樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、フッ素樹脂、シリコーンゲル、シリコーンオイル、並びにシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、石英粉、アルミニウム粉末、グラファイト、タルク、クレイ、酸化鉄、酸化チタン、窒化アルミニウム、アスベスト、マイカ、ガラス粉末、ガラス繊維、ガラス不織布またはカーボン繊維等の無機充填材、シランカップリング剤のような充填材の表面処理剤、離型剤、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の着色剤、臭素化エポキシ樹脂などの難燃剤が挙げられる。

ハロゲンを含まない難燃性の硬化物を得る場合は、臭素系や塩素系の化合物を組成物に配合せず、本発明の多価フェノール化合物のみか、他のリン系難燃剤や窒素を含有する化合物などを併用することにより難燃性を発現させる。

本発明の樹脂組成物は、上記各成分を上記したような割合で均一に混合することにより得られる。混合は必要により上記各成分の軟化点より20～100℃程度高い温度で加熱溶融することに依って行うことが出来る。

又、樹脂組成物の各成分を溶剤等に均一に分散または溶解させることにより、混合することもできる。この場合の溶媒は特に限定されないが、用いる具体例としては、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン、メチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これら

溶媒は樹脂分 100 部に対して通常 5～300 部、好ましくは 10～150 部が用いられる。

本発明の硬化物は、上記の樹脂組成物を、通常室温～250℃で30秒～50時間処理することにより得られる。

又、樹脂組成物の成分を溶剤等に均一に分散または溶解させ、溶媒を除去した後、前記のような条件で硬化させることもできる。

又、樹脂組成物が光ラジカル開始剤や光カチオン開始剤等を含有する場合は主に紫外線を照射することによって硬化させることもできる。その後、前記条件で熱処理を加える方が好ましい。

また、本発明のフェノール化合物を熱可塑性プラスチックに添加することにより難燃性を付与することができる。本発明のフェノール化合物をこの目的に使用する場合、単独で用いても他の難燃剤、難燃助剤と併用しても良い。他の難燃剤としては、通常一般的に用いられるリン系難燃剤（主にリン酸エステル）、ハロゲン系難燃剤、窒素系化合物などの有機系難燃剤、赤リン系難燃剤、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウムなどの無機系難燃剤等が挙げられる。しかしながら、昨今の環境問題等を考慮すると、ハロゲン系難燃剤や三酸化アンチモンは使用しない方が好ましい。

本発明の熱可塑性プラスチックにおいて本発明のフェノール化合物の使用量としては、他の難燃剤や難燃助剤の使用量や、プラスチックの種類により異なるが、通常プラスチック中にリンの含有量で換算して0.1～15質量%、好ましくは0.3～10質量%になるよう配合する。

実施例

以下本発明を実施例により更に詳細に説明する。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。又、実施例において、溶融粘度、融点は以下の条件で測定した。

1) 溶融粘度

200℃におけるコーンプレート法における溶融粘度

測定機械：コーンプレート（ICI）高温粘度計（RESEARCH EQUIPMENT

(LONDON) LTD. 製)

コーンNo.: 3 (測定範囲 0 ~ 2.0 Pa·s; 実施例 A1 ~ A4)

試料量: 0.155 ± 0.005 (g) (実施例 A1 ~ A4)

コーンNo.: 4 (測定範囲 0 ~ 4.0 Pa·s; 実施例 B1)

試料量: 0.100 ± 0.005 (g) (実施例 B1)

2) 融点

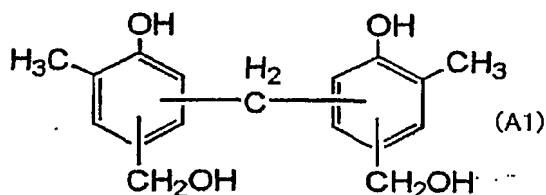
DSCにより測定。

3) 軟化点

ASTM D1763 に準拠

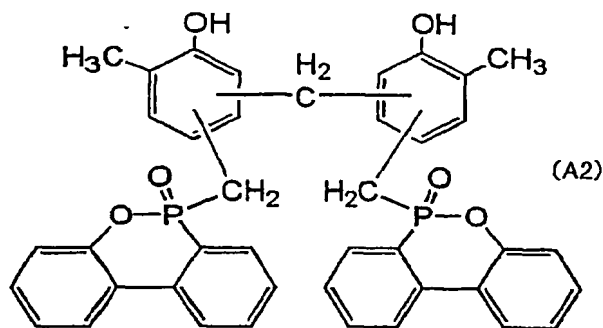
合成例 1

オークレゾール 151 部、パラホルムアルデヒド 91.3 部、水 280 部、30% 水酸化ナトリウム水溶液 46 部を反応容器に仕込み、加熱、攪拌し、60℃で 3.5 時間、50℃で 1.5 時間反応を行った。反応終了後、水を 380 部仕込み、塩酸で中和した後、結晶を濾過して乾燥したところ、下記式 (A1) で表されるオークレゾールの 2 核体のジメチロール体 (M1) 169 部が得られた。



実施例 A1

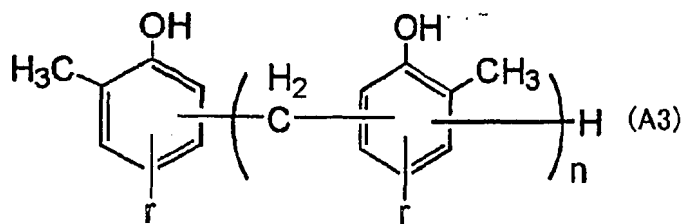
前記式 (1) のリン含有化合物 21.6 部、前記式 (A1) の化合物 14.4 部、キシレン 100 部を反応容器に仕込み、加熱、攪拌し、130 ~ 140℃で 20 時間反応を行った。その際、共沸により留出してくるキシレンと生成水を冷却、分液した後、有機層であるキシレンのみを系内に戻しながら反応を行った。反応終了後、冷却してメタノール 5 部を添加し、析出物を濾過後に乾燥させることにより下記式 (A2)



で表される本発明のフェノール化合物（P 1）33部を得た。得られた化合物（P 1）の融点は、217℃であった。

実施例 A 2

式（1）のリン含有化合物21.6部、式（A1）の化合物21.4部、トルエン100部を反応容器に仕込み、加熱、攪拌し、130～140℃で20時間反応を行った。その際、共沸により留出してくるキシレンと生成水を冷却、分液した後、有機層であるキシレンのみを系内に戻しながら反応を行った。その後、オークレゾール16.2部とp-トルエンスルホン酸0.5部を加え、100～110℃で2時間反応を行い、トルエン70部を加えてから水洗を数回繰り返し、油層から加熱減圧下においてトルエンを留去することにより下記式（A3）



（式中複数存在する r は独立して水素原子または前記式（6）を示す。n = 1.3（平均値））で表される本発明のフェノール化合物（P 2）44部を得た。得られた化合物（P 2）の軟化点は143℃、熔融粘度は0.36 Pa・sであった。

実施例 A 3

実施例 A 2 において式 (A 1) の化合物を 28.8 部に、 α -クレゾールを 32.4 部に変えた以外は同様の操作を行って前記式 (A 3) ($n = 1.7$ (平均値)) で表される本発明のフェノール化合物 (P 3) 54 部を得た。得られた化合物 (P 3) の軟化点は 137°C 、溶融粘度は $0.21\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

実施例 A 4

実施例 A 3 において α -クレゾールをフェノール 38 部に変えた以外は同様の操作を行って本発明のフェノール化合物 (P 4) 50 部を得た。得られた化合物 (P 4) の軟化点は 157°C 、溶融粘度は $1.3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

実施例 A 5 ~ A 7

表 1 の「配合物の組成」の欄に示す割合で配合した混合物を、2 軸ロールで混練後、粉碎、タブレット化して、トランスファー成型により樹脂成形体を調製し、 160°C で 2 時間、更に 180°C で 8 時間硬化させた。

このようにして得られた硬化物の物性を測定した結果を表 1 の「硬化物の物性」の欄に示す。

尚、物性値の測定は以下の方法で行った。

・吸湿率：直径 5 cm × 厚み 4 mm の円盤状の試験片を $121^{\circ}\text{C}/100\% \text{ RH}$ 条件下で 24 時間放置した後の重量増加率 (%)

・難燃性：UL-94 に準拠

・ガラス転位温度：TMA 法 (真空理工 (株) 製 TM-7000)

昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$

表1

	実施例A5	実施例A6	実施例A7
配合物の組成			
エポキシ樹脂	ECN	ECN	ECN
(部)	200	200	200
硬化剤			
PN(部)	81	57	32
P1(部)	80		
P2(部)		102	
P3(部)			124
硬化促進剤			
TPP(部)	3.6	3.6	3.6
硬化物の物性			
吸湿率(%)	1.6	1.6	1.5
難燃性	V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度(°C)	160	156	152

表1中(表2においても同じ)

ECN: o-クレゾールノボラックエポキシ樹脂(日本化薬(株)製、EOCN-1020、エポキシ当量199g/eq、軟化点63℃)

PN: フェノールノボラック(明和化成(株)製、H-1、水酸基当量105g/eq、軟化点84℃)

TPP: トリフェニルホスフィン

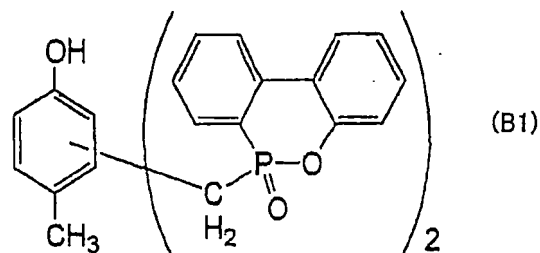
合成例2

p-クレゾール108部、パラホルムアルデヒド65.2部、水80部、水酸化ナトリウム12部を反応容器に仕込み、加熱、攪拌し、50℃で5時間反応を行った。反応終了後、水を230部仕込み、塩酸で中和した後、結晶を濾過して乾燥したところ、147部のp-クレゾールのジメチロール体(M2)が得られた。

実施例B1

前記式(1)のリン含有化合物21.6部、合成例1で得られた化合物(M2)

9. 2部、キシレン20部を反応容器に仕込み、加熱、攪拌し、140～150℃で20時間反応を行った。その際、共沸により留出してくるキシレンと生成水を冷却、分液した後、有機層であるキシレンのみを系内に戻しながら反応を行った。反応終了後、加熱減圧下においてキシレンを留去する事により下記式(B1)



を主成分とする本発明のフェノール化合物(P5)を得た。得られたフェノール化合物(P5)の軟化点は142℃、熔融粘度は0.32 Pa・sであった。

尚、合成例2におけるp-クレゾール108部を1-ナフトール144部に変えて1-ナフトールのジメチロール体を合成し、実施例B1において、化合物(M2)の代わりに1-ナフトールのジメチロール体を0.55モル程度使用すれば、上記式(B1)において、p-クレゾール残基が1-ナフトール残基となった本発明のフェノール含有化合物を合成することができる。

実施例B2

表2の「配合物の組成の欄」に示した配合物を使用した以外は実施例A5～A7と同様にして硬化物を得た。このようにして得られた硬化物の物性を実施例A5～A7と同様にして測定した結果を表2の「硬化物の物性」の欄に示す。

表2

配合物の組成	実施例B2 (部)
(a) エポキシ樹脂:ECN	54.9
(b) 硬化剤:PN	25.1
(d) P5	20.0
(e)硬化促進剤:TPP	1.0
硬化物の物性	
吸湿率(%)	1.5
難燃性	V-0

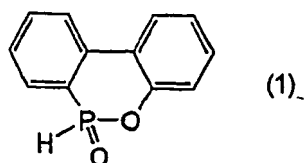
産業上の利用可能性

本発明のフェノール化合物は各種樹脂の原料となると共に、これを含有する樹脂組成物はその硬化物において優れた耐熱性（ガラス転移温度が高いことから判断される）、耐湿性（吸湿率が低いことから判断される）及び難燃性を有するため、電気電子部品用絶縁材料（高信頼性半導体封止材料など）及び積層板（プリント配線板など）やCFRPを始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等に使用する場合に極めて有用である。

また、本発明のフェノール化合物を原料の一部や添加剤としてプラスチックに使用することによりハロゲンなどを使用しなくても難燃性を発現することができる。

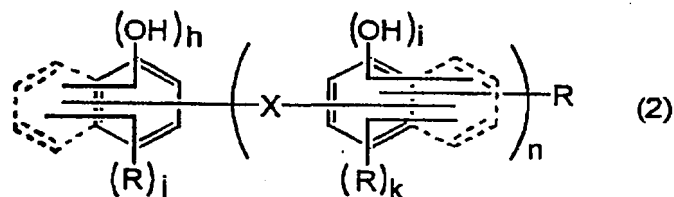
請 求 の 範 囲

1. 式 (1)

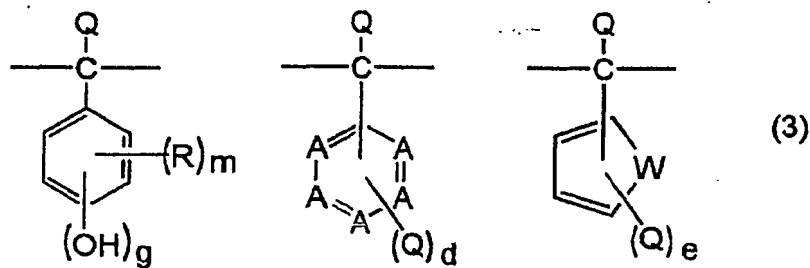


で表されるリン含有化合物とホルムアルデヒド及び1価または多価のフェノール類を重縮合成分とし、それらを重縮合して得られるフェノール化合物。

2. 前記式 (1) のリン含有化合物と下記式 (2)



(式 (2) 中、複数存在する X は独立して単結合、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、酸素原子、硫黄原子、スルホン基、スルホオキシド基または下記式 (3) に記載の 3 つの基のいずれか 1 つの基を示す。



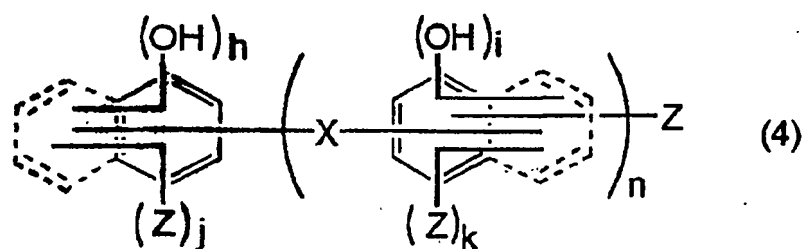
(式 (3) 中、g は 1 ~ 3 の整数を示す。m、d 及び e は 0 ~ 6 の整数を示す。R は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、アルコキシ基またはメチロール基のいずれか 1 つの基を示すが、R が 1 つの時はメチロール基であり、複数個存在する場合は独立にお互いに同一であってもまた異なってもよく、かつ少なくとも 1 個はメチロール基である。Q は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素

基を示す。複数存在する A は独立して炭素原子または窒素原子を示す。W は酸素原子又は硫黄原子を示す。なお、X、Q 及び W が式 (2) で表される構造中に複数存在する場合、それぞれの X、それぞれの Q 及びそれぞれの W は独立に互いに同一であってもまた異なってもよい。また、g、m、d 及び e が式 (2) で表される構造中に複数存在する場合、それぞれの g、それぞれの m、それぞれの d 及びそれぞれの e は独立に同一であっても異なってもよい。)

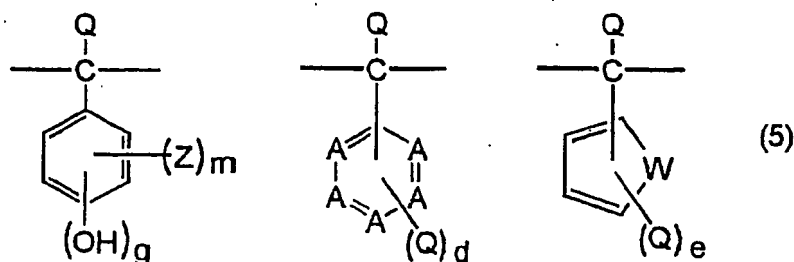
また、式 (2) 中に複数存在する R は独立して水素原子、炭素数 1~20 の炭化水素基、アルコキシ基またはメチロール基のいずれか 1 つの基を示すが、少なくとも 1 個はメチロール基である。h 及び i それぞれ独立して 1~3 の整数を示す。j 及び k は独立して 0~6 の整数を示す。また、i 及び k が式 (2) で表される構造中に複数存在する場合、それぞれの i 及びそれぞれの k は独立に互いに同一であってもまた異なってもよい。n は平均値を示し、0~20 の実数を示す。)

で表されるメチロール体並びに必要により式 (2) のメチロール体以外のフェノール類を重縮合成分とし、それらを重縮合して得られるフェノール化合物、

3. 式 (4)

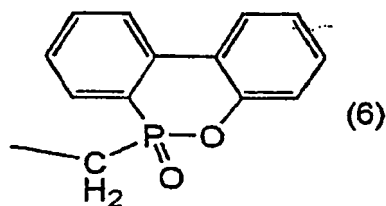


(式 (4) 中、X は単結合、置換基を有してもよい炭素数 1~20 の炭化水素基、酸素原子、硫黄原子、スルホン基、スルホオキシド基または下記式 (5) に記載の 3 つの基のいずれか 1 つの基を示す。



(式(5)中、 g は1～3の整数を示す。 m 、 d 及び e は0～6の整数を示す。複数存在する Z は独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、アルコキシ基または下記式(6)のいずれか1つの基を示すが、少なくとも1個は下記式(6)の基である。 Q は水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示す。複数存在する A は独立して炭素原子または窒素原子を示す。 W は酸素原子、硫黄原子を示す。なお、 X 、 Q 及び W が式(4)で表される構造中に複数存在する場合、それぞれの X 、それぞれの Q 及びそれぞれの W は独立にお互いに同一であってもまた異なってもよい。また、 g 、 m 、 d 及び e が式(4)で表される構造中に複数存在する場合、それぞれの g 、それぞれの m 、それぞれの d 及びそれぞれの e は独立に同一であっても異なってもよい。)

また、式(4)中に複数存在する Z は独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、アルコキシ基または下記式(6)

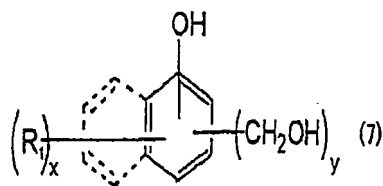


で表される基を示し、少なくとも1個は式(6)の基である。 h 及び i はそれぞれ独立して1～3の整数を示す。 j 及び k はそれぞれ独立して0～6の整数を示す。また、 i 及び k が式(4)で表される構造中に複数存在する場合、それぞれの i 及びそれぞれの k は独立にお互いに同一であってもまた異なってもよい。 n は平均値を示し、0～20の実数を示す。)

で表されるフェノール化合物。

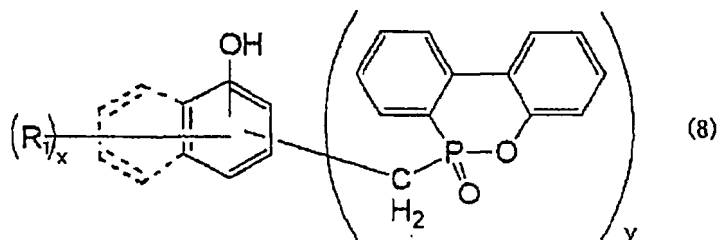
4. 式(4)においてh及びiが1である請求の範囲第3項に記載のフェノール化合物。

5. 前記式(1)で表されるリン含有化合物と式(7)



(式(7)中、 R_1 は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基またはアルコキシ基を示し、複数存在する場合はそれぞれ独立に同じであっても、また異なってもよい。 y は2～3の整数を示し、 x は1～5の整数を示す。)で表されるメチロール化合物を重縮合成分とし、それらを縮合することにより得られるフェノール化合物。

6. 式(8)



(式(8)中、 R_1 は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基またはアルコキシ基を示し、複数存在する場合はそれぞれ独立に同じであっても、また異なってもよい。 y は2～3の整数を示し、 x は1～5の整数を示す。)で表されるフェノール化合物

7. 請求の範囲第1～6項のいずれか1項に記載の多価フェノール化合物を含有する樹脂組成物。

8. ハロゲンを含まない請求の範囲第7項に記載の樹脂組成物。

9. 樹脂組成物が硬化性樹脂組成物である請求の範囲第8項に記載の樹脂組成物。

10. 樹脂組成物がエポキシ樹脂組成物である請求の範囲第9項に記載の樹脂組

成物。

- 1 1. 請求の範囲第 8 ～ 1 0 項のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物の硬化物。
- 1 2. 難燃性を有する請求の範囲第 1 1 項に記載の硬化物。
- 1 3. 請求の範囲第 1 ～ 6 項のいずれか 1 項に記載のフェノール化合物を含有した難燃性熱可塑性プラスチック。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07F9/6574, C08G8/28, C08L61/14, C08L101/00, C08G59/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07F9/6574, C08G8/28, C08L61/14, C08L101/00, C08G59/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-154234 A (Yugen Kaisha Saito Kaseihin Kenkyusho), 06 June, 2000 (06.06.00), especially, Claims 1 to 3 (Family: none)	1-13
X	JP 61-162541 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 July, 1986 (23.07.86), especially, Claims; page 4, upper right column; working example 1 (Family: none)	1-13
X	JP 4-370134 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 22 December, 1992 (22.12.92), especially, Claim 1; Par. No. [0026] (Family: none)	1-13
X	JP 5-25341 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 February, 1993 (02.02.93), Claims 1 to 2; Par. No. [0027] (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed


"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 October, 2001 (23.10.01)Date of mailing of the international search report
06 November, 2001 (06.11.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07F9/6574, C08G8/28, C08L61/14, C08L101/00, C08G59/62		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07F9/6574, C08G8/28, C08L61/14, C08L101/00, C08G59/62		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-154234 A (有限会社齊藤化成成品研究所), 6.6月.2000 (06.06.00), 特に請求項1~3 (ファミリーなし)	1-13
X	JP 61-162541 A (旭化成工業株式会社) 23.7月.1986 (23.07.86), 特に特許請求の範囲, 第4頁右上欄, 実施例1 (ファミリーなし)	1-13
X	JP 4-370134 A (旭化成工業株式会社) 22.12月.1992 (22.12.92), 特に請求項1, 第[0026]段 (ファミリーなし)	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 23.10.01	国際調査報告の発送日 06.11.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 幸司  4H 9450 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-25341 A (旭化成工業株式会社) 2. 2月. 1993 (02. 02. 93), 請求項1~2, 第[0027]段 (ファミリーなし)	1-13